

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-113274

(P2001-113274A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C 0 2 F 1/44		C 0 2 F 1/44	H 4 D 0 0 6 G
B 0 1 D 61/02	5 0 0	B 0 1 D 61/02	5 0 0
61/14	5 0 0	61/14	5 0 0
61/58		61/58	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-292510

(22) 出願日 平成11年10月14日 (1999.10.14)

(71) 出願人 000003160

東洋紡績株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72) 発明者 熊野 淳夫

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 松井 洋一

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

(72) 発明者 馬場 俊一郎

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡  
績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱塩方法

(57) 【要約】

【課題】 ナノろ過膜モジュールで2価イオン除去の前処理をした後、脱塩処理する工程において、前処理用のナノろ過膜モジュールの設置スペースを削減できる高度浄水処理方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 2価イオンの除去が可能で高透水性の中空糸膜を用いたナノろ過膜モジュールを前処理に用いることを特徴とする脱塩方法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 原水をナノろ過膜モジュールで前処理した後、脱塩処理する工程において、前記ナノろ過膜モジュールが、0.05重量%の硫酸マグネシウム水溶液を25℃、pH6、0.5MPaの加圧下での硫酸マグネシウムの除去率および、膜面積当たりの透水量がそれぞれ、90%以上、 $0.3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ 以上の性能を有する中空糸膜からなる膜モジュールであることを特徴とする脱塩方法。

【請求項2】 脱塩手段が逆浸透法である請求項1に記載の脱塩方法。

【請求項3】 原水が海水である請求項1または2に記載の脱塩方法。

【請求項4】 前処理でのナノろ過膜モジュールが1段法システムである請求項2または3に記載の脱塩方法。

【請求項5】 逆浸透法の逆浸透膜が中空糸型逆浸透膜である請求項2ないし4のいずれかに記載の脱塩方法。

【請求項6】 ナノろ過膜モジュールの中空糸膜が複合中空糸膜である請求項1ないし5のいずれかに記載の脱塩方法。

【請求項7】 複合中空糸膜の分離活性層がポリアミド系重合体である請求項6に記載の脱塩方法。

【請求項8】 ポリアミド系重合体が架橋ポリアミド系重合体である請求項7に記載の脱塩方法。

【請求項9】 架橋ポリアミド系重合体が主として架橋ポリピペラジンアミドからなる請求項8に記載の脱塩方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、原水を脱塩処理する方法の改良に関するものである。さらに詳細に述べれば、スケール成分である硬度成分や硫酸イオンなどの2価イオンの除去が可能で、高透水性の中空糸膜からなる膜モジュールを用いて前処理することにより、従来の、脱塩方法に比べ、高回収率で脱塩が可能となり、エネルギーコストの低減を図ることができるのみならず、前処理に要するモジュールの設置スペースを削減できる。特に、スケールとなる硬度成分、硫酸イオンの多い、カン水や海水の脱塩に有効である。

## 【0002】

【従来の技術】脱塩工程で原水に対する脱塩水の割合、すなわち回収率を大きくすることは、脱塩工程の省エネルギーになり、また濃縮排水量の削減にもなるため好ましい。しかしながら、原水にカルシウムやマグネシウム、硫酸イオンなどのスケール成分が多いと、高回収率運転での脱塩においては、これらのスケール成分が濃縮し、スケールとなって、膜などの脱塩装置に析出し、脱塩性能を低下させる場合がある。例えば、一般海水の脱塩の場合、硫酸カルシウム類は、濃縮倍率が3倍を越えるとスケール析出の可能性が高くなることが知られてい

る。このため、2価イオンの除去が可能なナノろ過膜を用いて、原水中のスケール成分を除去し、脱塩工程での前記スケールの問題を軽減することが、例えば、Desalination、第118巻、1998年、35頁から51頁に提案されている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記ナノろ過膜のほとんどが複合膜からなる平膜であり、膜面積あたりの透水性能が大きいものの、膜モジュールあたりの膜面積が小さいため設置スペースが小さくならない。一方、膜モジュール当りの膜面積が大きい中空糸膜も検討されているが、膜面積あたりの透水性能が小さく、膜モジュールあたりの膜面積が大きくと、設置スペースは小さくならないのが実情である。また、平膜モジュールの代表例であるスパイラル膜型モジュールではモジュール内を流れる濃縮水流量を確保するため、上流側の膜モジュールの濃縮水を下流側の膜モジュールに供給する、いわゆるクリスマスツリー型のリジェクトシリーズにする必要があり、しかも、膜モジュール圧損が大きいため、膜モジュール間に昇圧ポンプが必要となる場合があり、配列も複雑である。流量を確保できない場合は循環方式でモジュール内流量を大きくする必要がある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】上記目的に鑑み鋭意研究の結果、本発明者は、スケール成分となる2価イオン、特に硫酸イオン、カルシウムイオンの除去が可能でしかも高透水性の中空糸膜からなる膜モジュールを脱塩工程の前処理に用いることにより、脱塩工程の前処理に用いる膜モジュールの設置スペースを小さくできることを見だし本発明に至った。又、中空糸膜モジュールを用いることにより、膜モジュールの圧損も小さくなり、1段法システムが可能となる。

【0005】すなわち、本発明は、下記のものである。

- ① 原水をナノろ過膜モジュールで前処理した後、脱塩処理する工程において、前記ナノろ過膜モジュールが、0.05重量%の硫酸マグネシウム水溶液を25℃、pH6、0.5MPaの加圧下での硫酸マグネシウムの除去率および、膜面積当たりの透水量がそれぞれ、90%以上、 $0.3\text{ m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ 以上の性能を有する中空糸膜からなる膜モジュールであることを特徴とする脱塩方法。
- ② 脱塩手段が逆浸透法である請求項1に記載の脱塩方法。
- ③ 原水が海水である上記①または②に記載の脱塩方法。
- ④ 前処理でのナノろ過膜モジュールが1段法システムである上記②または③に記載の脱塩方法。
- ⑤ 逆浸透法の逆浸透膜が中空糸型逆浸透膜である上記②ないし④のいずれかに記載の脱塩方法。

⑥ ナノろ過膜モジュールの中空糸膜が複合中空糸膜である上記④ないし⑤のいずれかに記載の脱塩方法。

⑦ 複合中空糸膜の分離活性層がポリアミド系重合体である上記⑥に記載の脱塩方法。

⑧ ポリアミド系重合体が架橋ポリアミド系重合体である上記⑦に記載の脱塩方法。

⑨ 架橋ポリアミド系重合体が主として架橋ポリビペラジンアミドからなる上記⑧に記載の脱塩方法。

【0006】本発明において、中空糸膜の硫酸マグネシウムの除去性能は、回収率、すなわち、供給水流量に対する透過水流量の割合が小さく、5%以下の場合その値を意味する。この除去性能が高いほど、スケール成分の除去性能が高くなるため好ましい。例えば、スケール成分には炭酸カルシウムや水酸化マグネシウムなどのいわ

膜透過水中の硫酸マグネシウムの濃度

$$\text{除去率} = (1 - \frac{\text{膜透過水中の硫酸マグネシウムの濃度}}{\text{膜供給水中の硫酸マグネシウムの濃度}}) \times 100 (\%) \quad (1)$$

膜供給水中の硫酸マグネシウムの濃度

【0008】本発明において、膜面積当たりの透水量とは、0.05重量%の硫酸マグネシウム水溶液を、供給圧力1.0MPa、温度25°C、回収率が5%以下の条件で測定した場合の透水流量 ( $\text{m}^3 / \text{m}^2 / \text{日}$ ) である。この値が大きいくほど、膜モジュールあたりの透水量が大きくなるため、高いほど好ましく、 $0.3 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{日}$ 以上が好ましく、 $0.6 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{日}$ 以上がより好ましい、さらに好ましくは、 $0.9 \text{ m}^3 / \text{m}^2 / \text{日}$ 以上である。

【0009】本発明において、中空糸膜は選択透過性を有する中空糸状の分離膜であり、いわゆる非対称膜、複合膜など特に限定されないが、性能の点から複合膜が好ましい。また、外圧型、内圧型いずれでもかまわない。有効膜面積が大きくなる外圧型が好ましい。中空糸膜の外径は大きすぎると膜モジュールあたりの膜面積が小さくなり、また、中空糸膜の内径が小さすぎると中空部内の流動圧損が大きくなるため、中空糸膜の寸法は性能等を考慮して、設定することが望ましい。さらに少なくとも操作圧力以上の圧力に耐え得ることが必要である。本発明においては特に限定されないが、例えば、外径は1,000  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは、700  $\mu\text{m}$  ~ 150  $\mu\text{m}$  である。内径は800  $\mu\text{m}$  ~ 70  $\mu\text{m}$  が好ましく、より好ましくは500  $\mu\text{m}$  ~ 100  $\mu\text{m}$  である。

【0010】本発明において、中空糸膜からなる膜モジュールは中空糸膜からなるものであれば特に限定されない。中空糸膜の配置方法としては平行配置、交差配置、U字型配置などがあり、必要に応じて分配管を設けたり、モジュールとしての性能が十分発現するものを選定することが可能である。膜モジュール当たりの膜面積が大きくなるように充填率が高い方が好ましいが、高すぎると中空糸膜間でファウリングを生じる場合があるため

ゆるソフトスケールと、硫酸カルシウム類（石膏、硫酸カルシウム2水塩など）などのハードスケールがあり、実用上は後者が問題となる。炭酸カルシウムはpH調整することで、かなりスケール生成を抑えられるが、硫酸カルシウム類は、濃度を下げる以外は困難であり、脱塩工程での高回収率化の問題となっている。また、海水を処理する場合などナノろ過膜にかかる浸透圧が大きくなりすぎないように、塩化ナトリウムの除去率は50%以下が好ましい。

【0007】本発明において、硫酸マグネシウムの除去率は、供給液濃度0.05重量%、供給圧力1.0MPa、温度25°C、回収率が5%以下の条件で測定した場合の除去率であり、下記(1)式で定義される。

【数1】

最適に設定することが望ましい。例えば30%~80%が好ましく、40%~75%がより好ましい。また、中空糸膜の性能が膜モジュールで十分発現するように、膜モジュール内で偏流が生じないような構造、中空糸膜配置を設定することが好ましい。

【0011】本発明において、脱塩方法とは、原水中から塩分を除去する方法であり、蒸発法、電気透析法、逆浸透法など特に限定されない。塩分の濃度にもよるが、例えば海水を淡水化する場合は消費エネルギーの点から逆浸透法が好ましい。逆浸透法では、逆浸透膜が平膜状であるスパイラル型モジュールと、中空糸膜状である中空糸型に大別される。コンパクト性、耐濁質性の点から中空糸型が好ましい。

【0012】本発明において、1段法システムとは、前記の上流側モジュールの濃縮水を下流のモジュールに供給する、いわゆるクリスマスツリー配置を取ること無く、また、モジュール間に昇圧手段を設けないシステムであり、これにより、モジュール配置が複雑とならない。特に、中空糸膜モジュールでは一般的にはモジュール内の圧力損失が小さいため、このような配置を設定することが容易である。

【0013】本発明において、ナノろ過膜とは、限外ろ過膜と逆浸透膜との間に位置づけられる分画特性を有する領域の膜を意味する。具体的には、原水中の1価イオンの除去性能に比べ、2価イオンの除去性能が特に高いものである。スケール成分となる硬度成分や硫酸イオンの除去性能が高いことが好ましく、例えば、硫酸マグネシウムの除去率が90%以上であり、好ましくは95%以上である。

【0014】なお、ナノろ過膜による前処理工程自体が高回収率運転となる場合があり、あまり除去率が高すぎ

ると運転条件によってはナノろ過膜自体にスケールが析出するため最適な運転条件を設定することが必要である。例えば、アルカリ側では、炭酸カルシウムの溶解度が小さいため、炭酸カルシウムのスケールが析出する場合があり、また、同じくアルカリ側ではスケール成分の内、カルシウム、マグネシウムの硬度成分の除去性能が低くなるため、ナノろ過膜による前処理は酸性側が好ましい。但し、膜の耐化学的安定性やpH調整のための使用薬品量、コストの点から、pHが6から6.5が好ましい。

【0015】本発明において、複合中空糸膜は、分離対象物に対して実質的に分離性能を示さない多孔質中空糸膜の外表面及びまたは内表面に分離活性層を設けたものである。外表面に分離活性層を設けたものの方が有効膜面積は大きくなるため好ましい。

【0016】多孔質中空糸膜は、分離活性層を支えるための支持膜であれば特に限定されない。その外表面に好ましくは0.1 $\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは0.05 $\mu\text{m}$ 以下の微細孔を有し、外表面以外の裏面までの構造は流体の透過抵抗を必要以上に大きくしないために、外表面の微細孔より大きな細孔からなるものが好ましく、網状、指状ポイドまたはそれらの混合構造のいずれでもよい。素材は特に限定されないが、機械的強度、化学的安定性、耐熱性等の特性から例えば、ポリスルホン系樹脂が好ましい。

【0017】本発明において、分離活性層は分離対象物である2価イオンを除去できる機能を有していれば特に限定されない。例えば、ポリアミド系重合体薄膜があげられる。ポリアミド系重合体は、多官能性アミンと多官能性酸ハロゲン化物の界面重縮合反応により得られた架橋ポリアミド重合体薄膜が好ましく、架橋ポリピペラジンアミド、全芳香族架橋ポリアミドなどがあげられる。特に、架橋ポリピペラジンアミドが好ましい。厚みはピンホールがなければ薄いほど好ましい。製膜安定性、透過性能等を考慮すると1.0 $\mu\text{m}$ 以下が好ましく、0.5 $\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。この分離活性層の表面に必要に応じて、例えばポリビニルアルコール系の保護層が形成されていてもよい。

【0018】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら制限されるものではない。

【0019】実施例

ポリスルホン20重量部、トリエチレングリコール4重量部、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)75.5重量部、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5重量部からなる製膜原液を、チューブインオリフィス型紡糸ノズルを用いて外周部から、DMAc30重量部、水70重量部からなる芯液を内周部から、それぞれ同時に押し出し、6cmの空气中を走行した後、DM

Ac5重量部、水95重量部からなる凝固液中に15m/minの速度で引き取り、水洗工程を経て、中空糸型多孔質支持体(外径350 $\mu\text{m}$ /内径200 $\mu\text{m}$ )を得た。該多孔質支持体を、ピペラジン2重量部、トリエチレンジアミン1重量部、ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.07重量部からなるアミン水溶液中に1分間接触させ、該多孔質支持体を引き上げた後、余分なアミン水溶液を液切りし、トリメチン酸クロリド1重量部を含むヘキサン溶液、フッ素系溶媒(フロリナートFC-70、住友3M社製)、1重量部酢酸水溶液に順次接触させることで、該多孔質支持体の外表面にポリアミド薄膜を形成させた複合中空糸膜を得た。この複合中空糸膜の透水量、硫酸マグネシウムの除去率を測定した結果、透水量、硫酸マグネシウムの除去率はそれぞれ0.37 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{日}$ 、95.3%であった。なお、この複合中空糸膜の性能は次のようにして求めた。上記複合中空糸膜を用いた膜面積約100 $\text{cm}^2$ のミニモジュールを作製し、このミニモジュールに対し、温度25°C、pH6にて硫酸マグネシウムの500 $\text{g}/\text{m}^3$ 水溶液を複合中空糸膜の外側に操作圧力0.5MPaで供給して脱塩を行い、透過水の単位膜面積あたりの透水量、塩濃度を測定した。この場合の回収率すなわち供給水流量に対する透過水流量の割合は5%以下と十分に小さいものであった。

【0020】これらの複合中空糸膜約50,000本を多孔質芯管の回りにはほぼ円筒状の束に配置して、両端を樹脂で固化し、片端部を切断し中空糸膜を開口させた。この膜エレメントを外径150mm、長さ840mmの圧力容器に装着して、ナノろ過膜モジュールとした。このナノろ過膜モジュールの有効膜面積は約38 $\text{m}^2$ であった。

【0021】このナノろ過膜モジュールに温度25°C、pH6にて硫酸マグネシウムの500 $\text{g}/\text{m}^3$ 水溶液を膜モジュールの供給水口に操作圧力1.0MPaで供給して脱塩を行い、10分後の塩濃度を測定した。この場合の回収率は50%であり、除去率は91.1%であった。

【0022】実海水を砂ろ過で処理した後、このナノろ過膜モジュール2本に0.5MPaで供給し、回収率を20%に設定した。透過水の流量は10.4 $\text{m}^3/\text{日}$ で、導電率は3530 $\text{mS}/\text{m}$ であった。供給水の導電率は3920 $\text{mS}/\text{m}$ であった。スケール成分の内の代表的な2価イオン濃度は表1に示すように低減されている。この透過水を6MPaに昇圧して中空糸型逆浸透膜モジュールHR5355(東洋紡製)に供給し、回収率を55%に設定した。透過水の流量は5.2 $\text{m}^3/\text{日}$ で塩濃度は148 $\text{mg}/\text{L}$ であった。この逆浸透膜モジュールを前処理するのに要したナノろ過膜モジュールは1本であり、膜モジュールの設置スペースが小さく、コンパクトになることが確認された。

## 【0023】比較例

特開昭62-244404号公報に開示されているコポリアミド素材を用い、製膜原液のコポリアミド濃度が30重量%、ジグリセリン濃度が1.5重量%、塩化カルシウム濃度が2.5%であり、製膜後の熱水処理条件が75℃、1時間である以外は特開平2-63535号公報に開示されて製法に準じて外径270 $\mu$ m、内径150 $\mu$ mの非対称中空糸膜を乾湿式紡糸法で作製した。この非対称中空糸膜の透水量、硫酸マグネシウムの除去率を実施例1と同様の条件で測定した結果、透水量、硫酸マグネシウムの除去率はそれぞれ0.06m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/日、94.5%であった。

【0024】これらの非対称中空糸膜85,000本を多孔質芯管の周りにはぼ円筒状の束に配置して、両端を樹脂で固化し、片端部を切断し中空糸膜を開口させた。この膜エレメントを外径150mm、長さ840mmの压力容器に装着して、膜モジュールとした。この膜モジュールの有効膜面積は約50m<sup>2</sup>であった。

【0025】この膜モジュールに温度25℃、pH6にて硫酸マグネシウムの500g/m<sup>3</sup>水溶液を膜モジュールの供給水口に操作圧力1.0MPaで供給して脱

塩実験を行い、10分後の各溶質濃度を測定した。この場合の回収率は50%で、除去率は91.6%であった。

【0026】ナノろ過膜モジュールが異なる以外は実施例1と同様にして実海水の脱塩実験を行った。透過水量はナノろ過膜モジュールが1本当り1.1m<sup>3</sup>/日/本であり、10本を並列配置にして、1段で処理し、透過水量11.1m<sup>3</sup>/日を得た。透過水の導電率は3490mS/mであった。スケール成分の内の代表的な2価イオン濃度は表1に示すように低減されている。この透過水を6MPaに昇圧して中空糸型逆浸透膜モジュールHR5355(東洋紡製)に供給し、回収率を55%に設定した。透過水の流量は5.3m<sup>3</sup>/日で塩濃度は146mg/Lであった。この逆浸透膜モジュールを前処理するのに要したナノろ過膜モジュールは10本であり、前処理の効果は認められているが、膜モジュールあたりの透過水量が小さく、実装置の場合は膜モジュールの設置スペースが大きくなり、好ましくない。

## 【0027】

## 【表1】

項 目	原水濃度 (mg/L)	実施例		比較例	
		前処理 ナノろ過膜透過水濃度 (mg/L)	除去率 (%)	前処理 ナノろ過膜透過水濃度 (mg/L)	除去率 (%)
カルシウムイオン	330	180	45	178	46
マグネシウムイオン	1010	480	54	455	55
硫酸イオン	2070	670	68	662	68

## 【0028】

【発明の効果】本発明の脱塩方法では、スケール成分となる2価イオンの除去が可能で高透水性の中空糸膜から

なるナノろ過膜モジュールを脱塩工程の前処理に設けているため、前処理設備における膜モジュールの設置スペースが大幅に削減することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

B01D 63/02  
69/08  
71/56  
71/82

510

B01D 63/02  
69/08  
71/56  
71/82

510

Fターム(参考) 4D006 GA03 GA05 HA03 HA05 HA19  
JA02B KA02 KA52 KA55  
KA57 KB15 KE03P KE07P  
KE12P KE13P KE15Q KE16P  
KE19P KE30P MA01 MA07  
MA09 MA22 MA33 MB02 MB06  
MC33 MC56X MC62X NA04  
PA01 PB03 PB27 PB28

LAID-OPEN PATENT GAZETTE

Laid-open No. 2001-113274 (JP2001-113274A)

Laid-open Date: April 24, 2001

Examination: Unrequested

5 Application No. 1999-292510

Filing Date: October 14, 1999

Applicant: Toyobo Co., Ltd.

2-2-8, Dojimahama, Kita-ku, Osaka City, Osaka Pref.

Inventors: Atsuo Kumano, et al.

10 C/o Toyobo Co., Ltd.

2-1-1, Katada, Ohtsu City, Shiga Pref.

[Title of the invention] Desalting method

[Abstract]

[Problem to be solved] The object is to provide an advanced water  
15 purification treatment method for pretreatment in a process  
consisting of eliminating divalent ions by means of a nanofiltration  
membrane module as pretreatment and desalting treatment.

[Solution] A desalting method, comprising the use of a  
nanofiltration membrane module using highly water-permeable hollow  
20 fiber membranes capable of eliminating divalent ions for  
pretreatment.

[Claims]

[Claim 1] A desalting method, in which raw water is pretreated by  
means of a nanofiltration membrane module and subsequently desalted,  
25 characterized in that the said nanofiltration membrane module is  
composed of hollow fiber membranes having a magnesium sulfate  
elimination rate of 90% or more and a water permeation rate per  
membrane area of  $0.3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$  or more when they treat 0.05 wt%  
magnesium sulfate aqueous solution at 25°C, pH 6.0 and a pressure  
30 of 0.5 MPa.

[Claim 2] A desalting method, according to claim 1, wherein the desalting means is a reverse osmosis method.

[Claim 3] A desalting method, according to claim 1 or 2, wherein the raw water is seawater.

5 [Claim 4] A desalting method, according to claim 2 or 3, wherein the nanofiltration membrane module in the pretreatment is a one-step process system.

[Claim 5] A desalting method, according to any one of claims 2 through 4, wherein the reverse osmosis membranes of the reverse  
10 osmosis method are hollow fiber reverse osmosis membranes.

[Claim 6] A desalting method, according to any one of claims 1 through 5, wherein the hollow fiber membranes of the nanofiltration membrane module are composite hollow fiber membranes.

[Claim 7] A desalting method, according to claim 6, wherein the  
15 separation active layer of the composite hollow fiber membrane is made of a polyamide-based polymer.

[Claim 8] A desalting method, according to claim 7, wherein the separation active layer of the composite hollow fiber membrane is made of a crosslinked polyamide-based polymer.

20 [Claim 9] A desalting method, according to claim 8, wherein the crosslinked polyamide-based polymer is mainly composed of crosslinked polypiperazineamide.

[Detailed description of the invention]

[0001]

25 [Technical field of the invention] The present invention relates to an improvement of the method of desalting raw water. In more detail, a membrane module composed of highly water permeable hollow fiber membranes capable of eliminating scale components such as hard components and divalent ions including sulfate ions is used  
30 for pretreatment to allow desalting at a high recovery rate compared

with the conventional desalting methods. In addition, the energy cost can be reduced and the space for installing the module used for pretreatment can be reduced. This invention is especially effective for desalting brine and seawater containing a large amount of hard components and sulfate ions likely to growing into scale.

[0002]

[Prior art] Enhancing the rate of the amount of desalted water to the amount of raw water, i.e., recovery rate in a desalting process is preferred since it saves energy in the desalting process and decreases the concentrated wastewater. However, if raw water contains a large amount of scale components such as calcium, magnesium and sulfate ions, these scale components are concentrated to generate the scale precipitated in the desalting apparatus having membranes, to lower the desalting capability in the desalting operation at a high recovery rate, as the case may be. For example, in the case where general seawater is desalted, it is known that if the concentration ratio exceeds 3 times, calcium sulfate products are highly likely to be precipitated as scale. For this reason, for example, Desalination, 1998, Vol. 118, pages 35-51 proposes to use nanofiltration membranes capable of eliminating divalent ions for eliminating the scale components in raw water, thereby reducing the problem of scale in the desalting process.

[0003]

[Problems to be solved by the invention] However, most of the said nanofiltration membranes are composite flat membranes and have a high water permeability per membrane area, but since the membrane area per membrane module is small, the installation space cannot be decreased. On the other hand, hollow fiber membranes with a large membrane area per membrane module are also studied, but since the water permeability per membrane area is small, the installation



space cannot be decreased even if the membrane area per membrane module is large. On the other hand, spiral membrane modules that are typical flat membrane modules need a so-called Christmas tree type reject series, in which the concentrated water of an upstream  
5 membrane module is supplied to a downstream membrane module for assuring the concentrated water flow rate through the modules, and in addition, the membrane module pressure loss is large. So, there is a case where booster pumps are necessary between membrane modules, and the arrangement is complicated. If the flow rate cannot be  
10 assured, a circulation system must be used to enhance the flow rates in the modules.

[0004]

[Means for solving the problems] The inventors studied intensively to achieve the above object, and as a result, found that if a membrane  
15 module composed of highly water permeable hollow fiber membranes capable of eliminating divalent ions such as sulfate ions and calcium ions as scale components is used for pretreatment in a desalting process, the installation space of the membrane module can be decreased. Thus, the present invention has been completed.  
20 Furthermore, if the hollow fiber membrane module is used, the membrane module pressure loss becomes small to allow a one-step process system.

[0005] This invention is as described below.

(1) A desalting method, in which raw water is pretreated by means  
25 of a nano filtration membrane module and subsequently desalted, characterized in that the said nanofiltration membrane module is composed of hollow fiber membranes having a magnesium sulfate elimination rate of 90% or more and a water permeation rate per membrane area of  $0.3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$  or more when they treat 0.05 wt%  
30 magnesium sulfate aqueous solution at 25°C, pH 6.0 and a pressure

of 0.5 MPa.

(2) A desalting method, according to said (1), wherein the desalting means is a reverse osmosis method.

5 (3) A desalting method, according to said (1) or (2), wherein the raw water is seawater.

(4) A desalting method, according to said (2) or (3), wherein the nanofiltration membrane module in the pretreatment is a one-step process system.

10 (5) A desalting method, according to any one of said (2) through (4), wherein the reverse osmosis membranes of the reverse osmosis method are hollow fiber reverse osmosis membranes.

(6) A desalting method, according to any one of said (1) through (5), wherein the hollow fiber membranes of the nanofiltration membrane module are composite hollow fiber membranes.

15 (7) A desalting method, according to said (6), wherein the separation active layer of the composite hollow fiber membrane is made of a polyamide-based polymer.

20 (8) A desalting method, according to said (7), wherein the separation active layer of the composite hollow fiber membrane is made of a crosslinked polyamide-based polymer.

(9) A desalting method, according to said (8), wherein the crosslinked polyamide-based polymer is mainly composed of crosslinked polypiperazineamide.

[0006] In this invention, the magnesium sulfate elimination  
25 capability of a hollow fiber membrane means the value in the case where the recovery rate, i.e., the rate of the flow rate of permeated water to the flow rate of raw water is as small as 5% or less. It is preferred that the elimination capability is higher, since the scale component elimination capability is higher. For example,  
30 scale components include soft scale components such as calcium

carbonate and magnesium hydroxide and hard scale components such as calcium sulfate products (gypsum, calcium sulfate dihydrate, etc.), and practically, the latter is a problem. For calcium carbonate, scale generation can be inhibited considerably if pH is adjusted, but for calcium sulfate products, it is difficult to inhibit scale generation unless the concentration is lowered, to pose a problem in achieving a higher recovery rate in the desalting process. Furthermore, in the case of seawater treatment, it is preferred that the sodium chloride elimination rate is 50% or less, lest the osmotic pressure acting on the nanofiltration membrane should be too large.

[0007] In this invention, the magnesium sulfate elimination rate refers to a value measured at a raw water concentration of 0.05 wt%, at a supply pressure of 1.0 MPa, a temperature of 25°C and a recovery rate of 5% or less, and is defined by the following formula (1).

Elimination rate =  $(1 - (\text{Magnesium sulfate content of permeated water}) / (\text{Magnesium sulfate content of raw water}) \times 100 \text{ (\%)})$  (1)

[0008] In this invention, the water permeation rate per membrane area refers to the water permeation rate ( $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$ ) measured with 0.05 wt% magnesium sulfate aqueous solution at a supply pressure of 1.0 MPa, a temperature of 25°C and a recovery rate of 5% or less. It is preferred that the value is larger, since the water permeation rate per membrane module becomes larger. Preferred is  $0.3 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$  or more, and more preferred is  $0.6 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$  or more. Further more preferred is  $0.9 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{day}$  or more.

[0009] In this invention, a hollow fiber membrane is a separation membrane shaped like a hollow fiber having selective permeability and can be a so-called asymmetric membrane or composite membrane, etc. In view of performance, a composite membrane is preferred

though the membrane structure is not especially limited. Furthermore, either external pressure type or internal pressure type can be used, but external pressure type is preferred since it can have a larger effective membrane area. If the outside diameter of the hollow fiber membrane is too large, the membrane area per membrane module becomes small, and if the inside diameter of the hollow fiber membrane is too small, the flow pressure loss in the hollow portion becomes large. So, it is desirable to set the dimensions of the hollow fiber membrane, considering performance, etc. Furthermore, the hollow fiber membrane must endure a pressure at least higher than the operating pressure. In this invention, though not especially limited, it is preferred that the outside diameter of the hollow fiber membrane is, for example, 1,000  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ , a more preferred range being 700  $\mu\text{m}$  to 150  $\mu\text{m}$ ; and that the inside diameter is, for example, 800  $\mu\text{m}$  to 70  $\mu\text{m}$ , a more preferred range being 500  $\mu\text{m}$  to 100  $\mu\text{m}$ .

[0010] In this invention, the membrane module composed of hollow fiber membranes is not especially limited if it is composed of hollow fiber membranes. The hollow fiber membranes can be arranged in parallel to each other, to cross each other or in U-shape, etc., and as required, distribution pipes can be installed. It is possible to select an arrangement pattern that assures sufficient exhibition of performance as a module. To keep the membrane area per membrane module large, a higher packing rate is preferred, but since fouling occurs between hollow fiber membranes if the packing rate is too large, it is desirable to set an optimum rate. For example, a rate of 30% to 80% is preferred, and a rate of 40% to 75% is more preferred. Furthermore, in order that the performance of hollow fiber membranes can be sufficiently exhibited in the membrane module, it is preferred to employ such a structure and

hollow fiber membrane arrangement as not to cause channeling in the membrane module.

[0011] In this invention, the desalting method is a method of eliminating the salt from raw water, and can be selected, for example, from evaporation methods, electrodialysis methods, and reverse osmosis methods though not limited thereto. For example, for seawater desalination, a reverse osmosis method is preferred in view of energy consumption, though depending on the salt content.

The modules used in a reverse osmosis method can be classified into two major categories; spiral module using flat membranes as reverse osmosis membranes and hollow fiber modules using hollow fiber membranes. In view of compactness and turbidity resistance, a hollow fiber module is preferred.

[0012] In this invention, a one-step process system refers to a system that employs neither said Christmas tree arrangement in which the concentrated water of an upstream module is supplied to a downstream module, nor pressure raising means provided between modules. Especially in the case of a hollow fiber membrane module, since the pressure loss in the module is generally small, such arrangement can be easily employed.

[0013] In this invention, a nanofiltration membrane means a membrane with a fractionation characteristic between that of an ultrafiltration membrane and that of a reverse osmosis membrane. Specifically, it is a membrane with an especially high capability of eliminating divalent ions compared with the capability of eliminating monovalent ions in the raw water. It is preferred that the capability of eliminating scale components such as hard components and sulfate ions is high. For example, it is preferred that the magnesium sulfate elimination rate is 90% or more, and more preferred is 95% or more.

[0014] It can happen that the pretreatment step using nanofiltration membranes is operated at a high recovery rate, and if the elimination rate is too high, scale may be deposited on the nanofiltration membranes per se depending on operation conditions. So, it is  
5 necessary to set optimum operation conditions. For example, on the alkaline side, since the solubility of calcium carbonate is small, the scale of calcium carbonate may be precipitated. Furthermore also on the alkaline side, the capability of eliminating hard components such as calcium and magnesium declines. So, it is  
10 preferred that the pretreatment by means of nanofiltration membranes is carried out on the acidic side. In view of the chemical resistance stability of the membranes, the amount of chemicals used for pH adjustment, and cost, it is preferred that the pH is 6 to 6.5.

15 [0015] In this invention, a composite hollow fiber membrane refers to a membrane, in which a separation active layer is formed on the outer surface and/or inner surface of a porous hollow fiber membrane substantially devoid of separation capability. A composite membrane with a separation active layer formed on the outer surface  
20 is preferred since the effective membrane area becomes large.

[0016] The porous hollow fiber membrane is not especially limited, if it is a support membrane for supporting the separation active layer. It is preferred that the membrane has fine pores of preferably 0.1  $\mu\text{m}$  or less, more preferably 0.05  $\mu\text{m}$  or less in the  
25 outer surface and pores larger than the fine pores of the outer surface in the texture down to the back side other than the outer surface lest the fluid permeation resistance should be larger than necessary. The pores can be network-like voids and/or fingery voids. The material is not especially limited, but in view of such  
30 properties as mechanical strength, chemical stability and heat

resistance, a polysulfone resin is preferred.

[0017] In this invention, the separation active layer is not especially limited, if it serves to remove the divalent ions to be separated. For example, a thin polyamide-based polymer membrane

5 can be used. As the thin polyamide-based polymer membrane, a thin crosslinked polyamide-based polymer membrane obtained by the interfacial polycondensation reaction between a polyfunctional amine and a polyfunctional acid halide is preferred. Crosslinked polypiperazineamide, full aromatic crosslinked polyamide, etc. can

10 be used. Especially crosslinked polypiperazineamide is preferred.

It is preferred that the thickness is thinner if there is no pinhole. Considering membrane formation stability, permeability, etc., it

is preferred that the thickness is 1.0  $\mu\text{m}$  or less. More preferred is 0.5  $\mu\text{m}$  or less. On the surface of the separation active layer,

15 as required, for example, a protective layer based on polyvinyl alcohol can also be formed.

[0018]

[Examples] The present invention is described below in reference to examples, but is not limited thereto or thereby.

20 [0019] Example

A film-forming raw liquid consisting of 20 parts by weight of polysulfone, 4 parts by weight of triethylene glycol, 75.5 parts by weight of N,N-dimethylacetamide (DMAc) and 0.5 part by weight of sodium laurylbenzenesulfonate was extruded from the outer

25 circumferential portion of a tube-in-orifice spinneret together with a core solution consisting of 30 parts by weight of DMAc and 70 parts by weight of water extruded from the inner circumferential portion, and they were allowed to run in air for 6 cm and taken

30 at a speed of 15 m/min into a solidifying liquid consisting of 5 parts by weight of DMAc and 95 parts by weight of water, then being

rinsed, to obtain a hollow fiber type porous support (outer diameter 350  $\mu\text{m}$ , inner diameter 200  $\mu\text{m}$ ). The porous support was kept in contact with an amine aqueous solution containing 2 parts by weight of piperazine, 1 part by weight of triethylenediamine and 0.07 part by weight of sodium laurylbenzenesulfonate for one minute, pulled up, to drain the extra amine aqueous solution, and brought into contact with a hexane solution containing 1 part by weight of trimesic acid chloride, a fluorine based solvent (Fluorinert FC-70 produced by Sumitomo 3M), and 1 part by weight of acetic acid aqueous solution in this order, to obtain a composite hollow fiber membrane having a thin polyamide film formed on the outer surface of the porous support. The water permeation rate and the magnesium sulfate elimination rate of the composite hollow fiber membrane were measured and found to be 0.37  $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{day}$  and 95.3% respectively.

The properties of this composite hollow fiber membrane were obtained as described below. A mini-module with a membrane area of about 100  $\text{cm}^2$  was prepared using said composite hollow fiber membrane, and an aqueous solution containing 500 g of magnesium sulfate per cubic meter of 25°C and pH 6 was supplied to the outside of the composite hollow fiber membrane at an operating pressure of 0.5 MPa, for desalting, and the water permeation rate per unit membrane area and the salt content of the permeated water were measured. In this case, the recovery rate, i.e., the rate of the flow rate of permeated water to the flow rate of raw water was as small enough as less than 5%.

[0020] About 50,000 such composite hollow fiber membranes were arranged as an almost cylindrical bundle around a porous core tube, and both the ends were solidified with a resin. One end was cut to open the hollow fiber membranes. The membrane element was installed in a pressure vessel with an outer diameter of 150 mm



and a length of 840 mm, to make a nanofiltration membrane module. The effective membrane area of the nanofiltration membrane module was about 38 m<sup>2</sup>.

[0021] To the nanofiltration membrane module, an aqueous solution containing 500 g of magnesium sulfate per cubic meter of 25°C and pH 6 was supplied at an operating pressure of 1.0 MPa to the water supply port of the membrane module, for desalting, and 10 minutes later, the salt content was measured. The recovery in this case was 50%, and the elimination rate was 91.1%.

[0022] Real seawater treated by sand filtration was supplied at 0.5 MPa to two such nanofiltration membrane modules, and the recovery rate was set at 20%. The flow rate of permeated water was 10.4 m<sup>3</sup> per day, and the electric conductivity was 3530 mS/m. The electric conductivity of raw water was 3920 mS/m. The typical divalent ion contents among scale components decreased as shown in Table 1. The permeated water was raised to a pressure of 6 MPa and supplied to hollow fiber reverse osmosis membrane module HR5355 (produced by Toyobo), and the recovery rate was set at 55%. The flow rate of permeated water was 5.2 m<sup>3</sup> per day, and the salt content was 148 mg/l. One nanofiltration membrane module was needed to pretreat the reverse osmosis membrane module, and it was confirmed that the installation space of the membrane module was small to allow compact installation.

#### [0023] Comparative Example

The copolyamide disclosed in JP62-24404A was used. An asymmetric hollow fiber membrane with an outside diameter of 270 μm and an inside diameter of 150 μm was prepared by the dry-wet spinning process disclosed in JP2-63535A except that the raw solution for membrane formation contained 30 wt% of the copolyamide, 1.5 wt% of diglycerol and 2.5% of calcium chloride and that the membrane was

hydrothermally treated at 75°C for 1 hour. The water permeation rate and the magnesium sulfate elimination rate of the asymmetric hollow fiber membrane were measured as described for Example 1, and found to be 0.06 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/day and 94.5% respectively.

5 [0024] Eighty five thousand such asymmetric hollow fiber membranes were arranged almost as a cylindrical bundle around a porous core tube, and both the ends were solidified with a resin. One end was cut to open the hollow fiber membranes. The membrane element was installed in a pressure vessel with an outside diameter of 150 mm  
10 and a length of 840 mm, to make a membrane module. The effective membrane area of the membrane module was about 50 m<sup>2</sup>.

[0025] To the membrane module, an aqueous solution containing 500 g of magnesium sulfate per cubic meter was supplied at 25°C, pH 6 an operating pressure of 1.0 MPa to the water supply port of the  
15 membrane module, for desalting, and 10 minutes later, the respective solute concentrations were measured. In this case, the recovery rate was 50%, and the elimination rate was 91.6%.

[0026] Real seawater was desalted as described for Example 1, except that the nanofiltration membrane module was different. The water  
20 permeation rate was 1.1 m<sup>3</sup>/day per one nanofiltration membrane module. Ten such membrane modules were arranged in parallel for treatment in one step, and a water permeation rate of 11.1 m<sup>3</sup>/day was obtained. The electric conductivity of the permeated water was 3490 mS/m. Among scale components, typical divalent ion  
25 concentrations decreased as shown in Table 1. The permeated water was raised in pressure to 6 MPa and supplied to hollow fiber type reverse osmosis membrane module HR5355 (produced by Toyobo), and the recovery rate was set at 55%. The flow rate of the permeated water was 5.3 m<sup>3</sup>/day, and the salt content was 146 mg/L. Ten  
30 nanofiltration membrane modules were needed to pretreat the reverse

osmosis membrane module. The water permeation rate per membrane module was small, and in the case of an actual apparatus, the membrane module installation space will be large undesirably.

[0027]

5 [Table 1]

Item	Content in raw water	Example		Comparative example	
		Content in the water permeated through nanofiltration membranes for pretreatment	Elimination rate	Content in the water permeated through nanofiltration membranes for pretreatment	Elimination rate
Calcium ions	330	180	45	178	46
Magnesium ions	1010	460	54	455	65
Sulfate ions	2070	670	68	662	68

[0028]

[Effect of the invention] According to the desalting method of this invention, since a nanofiltration membrane module composed of highly water permeable hollow fiber membranes capable of  
 10 eliminating divalent ions as scale components is provided for pretreatment in a desalting process, the membrane module installation space in the pretreatment equipment can be greatly reduced.